

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-267621

(43)公開日 平成7年(1995)10月17日

(51)Int.Cl.
C01B 33/02
C23C 18/08

識別記号 D
序内整理番号

F 1

技術表示箇所

査定請求 案請求 国北項の数3 O1 (全 8 回)

(21)出願番号

特願平6-54004

(22)出願日

平成6年(1994)3月24日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 矢野 勝太郎

神奈川県川崎市川崎区麻町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内

(72)発明者 板原 哲

神奈川県川崎市川崎区麻町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内

(72)発明者 板原 彰

神奈川県川崎市川崎区麻町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内

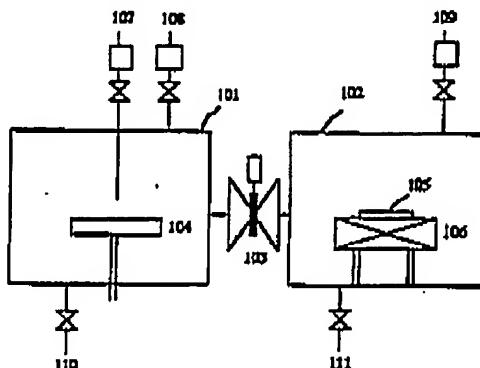
(74)代理人 並型士 安田 寛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シリコン膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】CVD法による気相からの堆積法を用いず、
塗布法で基体上にシリコン膜を形成する方法の提供。
【構成】液体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、
昇温し、昇温過程を含む熱膜を経させることにより塗
布膜内で分解反応させるシリコン膜の形成方法、及び液
体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、原子状の水素
を基体上に導入しながら、昇温し、昇温過程を含む熱膜
を経させることにより塗布膜内で分解反応させるシリ
コン膜の形成方法。



(2)

特開平7-267621

2

【技術請求の範囲】

【請求項1】 水素化珪素を用いて熱分解により基体上にシリコン膜を形成する方法において、S I. H_n...あるいはS I. H_n (ただし、m. nはm≥5. n≥4であるような整数)を含有する液体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させ、該基体上にシリコン膜を形成させることを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項2】 水素化珪素を用いて熱分解により基体上にシリコン膜を形成する方法において、S I. H_n...あるいはS I. H_n (ただし、m. nはm≥5. n≥4であるような整数)を含有する液体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で原子状の水素の存在下にシリコン膜を形成させることを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項3】 前記原子状の水素の生成が、水素ガスのマイクロ波放電により、あるいは水素ガスへの紫外線の照射により、あるいは水素ガスと加熱した金属表面との接触により行われる請求項2記載のシリコン膜の形成方法。

【説明の詳細な说明】

【0001】

【発明上の利用分野】 本発明は、LSI、薄膜トランジスタ、光電変換装置、及び感光作用油でのシリコン膜形成法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリシリコン（以下「poly-Si」）という膜やアモルファスシリコン（以下「a-Si」）という膜の形成方法としては、水素化珪素ガスを用いた熱CVD（Chemical Vapor Deposition）法、プラズマCVD法、光CVD法等が利用されており、一般にはpoly-Siでは熱CVD法（Kern. W5 : J. Vac. Sci. Technol., 14(5)号(1977年) 第1082頁参照）、a-Si膜ではプラズマCVD法（Spear, W. B. ら:Solid State Com., 17卷(1976年) 第1183頁参照）が広く用いられ工业化されている。

【0003】 高次の水素化珪素を用いたCVD法としては、高次水素化珪素ガスを大気圧以上の圧力下で熱分解する方法（特公平1-62073）、環状水素化珪素ガスを熱分解する方法（特公平5-489）、分子水素化珪素ガスを用いる方法（特開昭50-28665）、トリシラン以上の高次の水素化珪素ガスを480℃以下で熱CVDを行なう方法（特公平5-56852）等が提案されている。しかしこれらのCVD法には以下の問題点がある。
 ①気相反応を用いるため気相で粒子が発生し凝固の汚染、デバイスの歩留まり低下等の問題を生じる。
 ②原料をガス状で用いなければならないため、表面に凹凸のある基体上には良好なステップカバレージを持つ膜が得られにくい。
 ③膜形成速度が小さくスループットが低い。
 ④プラズマCVD法においては高周波発生装置等複数で高価な設備が必要となる。
 ⑤高価な高真空装置が必要である。

10

20

30

40

50

【0004】 また、液体状の水素化珪素を用いる例としては、ガス状の原料を冷却した基体上に液化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素と反応させてシリコン系の薄膜を堆積させる方法（特開平1-296611）があるが、以下のような問題点がある。
 ①原料の気化と冷却を統合して行なうため塗布法と比較して気化や冷却のための複雑で高価な装置が必要であり、また膜厚の制御も困難である。
 ②塗布膜への成膜エネルギーが原子状の水素からのみ与えられるため膜形成速度が遅く、さらに電子材料としての特性を有するシリコン膜を得るためにには加熱アーノールが必要でありスループットが低い。
 一方、CVD法とは別に液体の塗布法がある。しかし塗布法はLSIでの局間絕縁膜や平坦化膜等の酸化シリコン膜形成用には適用されているが、シリコン膜用には適用されていない。

【0005】

【説明が解決しようとする課題】 本発明では、従来の成膜法と本質的に異なる新しい方法を提供する。すなわち、CVD法等では一定温度に加热保持された基体上への気相からの堆積方法を用いながら、本発明の目的は、液体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させ、基体上に電子材料としての特性を有するシリコン膜を形成する全く新しい方法を提供することにある。本発明ではまた、塗布した液体状の水素化珪素を、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて塗布膜内で分解反応させる際に、原子状の水素の存在下に、例えば原子状の水素を基体上に導入することにより、得られるシリコン膜の電子材料としての特性をさらに優れたものとすることができるが、この場合でも原料の水素化珪素の分解は成膜エネルギーによって行われ、原子状の水素の導入は得られるシリコン膜の電子材料としての特性をより優れたものとするために行われるものであり、活性な原子状の水素のみを成膜エネルギー源に用いる方法とも本質的に異なる方法を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の目的を達成するために既往研究した結果、S I. H_n...あるいはS I. H_n (ただし、m. nはm≥5. n≥4であるような整数)を含有する液体状の水素化珪素を基体上に塗布した後、昇温し、昇温過程を含む熱履歴（以下昇温熱履歴と略す。）を経させて塗布膜内で分解反応させ、該基体上にシリコン膜を形成できることを見出だし本発明を完成した。本発明により電子材料としての優れた特性を持つシリコン膜を形成できる。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明における液体状の水素化珪素は、一般式S I. H_n...あるいはS I. H_n (ただし、m. nはm≥5. n≥4であるような整数)で表されるもので、具体的にはS I. H_n...としてはノーマルベンタシラン（n-Si_nH_{2n+2}）

(3)

特開平7-267621

³
⁴
⁵
⁶
⁷
⁸
⁹
¹⁰
¹¹
¹²
¹³
¹⁴
¹⁵
¹⁶
¹⁷
¹⁸
¹⁹
²⁰
²¹
²²
²³
²⁴
²⁵
²⁶
²⁷
²⁸
²⁹
³⁰
³¹
³²
³³
³⁴
³⁵
³⁶
³⁷
³⁸
³⁹
⁴⁰
⁴¹
⁴²
⁴³
⁴⁴
⁴⁵
⁴⁶
⁴⁷
⁴⁸
⁴⁹
⁵⁰
⁵¹
⁵²
⁵³
⁵⁴
⁵⁵
⁵⁶
⁵⁷
⁵⁸
⁵⁹
⁶⁰
⁶¹
⁶²
⁶³
⁶⁴
⁶⁵
⁶⁶
⁶⁷
⁶⁸
⁶⁹
⁷⁰
⁷¹
⁷²
⁷³
⁷⁴
⁷⁵
⁷⁶
⁷⁷
⁷⁸
⁷⁹
⁸⁰
⁸¹
⁸²
⁸³
⁸⁴
⁸⁵
⁸⁶
⁸⁷
⁸⁸
⁸⁹
⁹⁰
⁹¹
⁹²
⁹³
⁹⁴
⁹⁵
⁹⁶
⁹⁷
⁹⁸
⁹⁹
¹⁰⁰
¹⁰¹
¹⁰²
¹⁰³
¹⁰⁴
¹⁰⁵
¹⁰⁶
¹⁰⁷
¹⁰⁸
¹⁰⁹
¹¹⁰
¹¹¹
¹¹²
¹¹³
¹¹⁴
¹¹⁵
¹¹⁶
¹¹⁷
¹¹⁸
¹¹⁹
¹²⁰
¹²¹
¹²²
¹²³
¹²⁴
¹²⁵
¹²⁶
¹²⁷
¹²⁸
¹²⁹
¹³⁰
¹³¹
¹³²
¹³³
¹³⁴
¹³⁵
¹³⁶
¹³⁷
¹³⁸
¹³⁹
¹⁴⁰
¹⁴¹
¹⁴²
¹⁴³
¹⁴⁴
¹⁴⁵
¹⁴⁶
¹⁴⁷
¹⁴⁸
¹⁴⁹
¹⁵⁰
¹⁵¹
¹⁵²
¹⁵³
¹⁵⁴
¹⁵⁵
¹⁵⁶
¹⁵⁷
¹⁵⁸
¹⁵⁹
¹⁶⁰
¹⁶¹
¹⁶²
¹⁶³
¹⁶⁴
¹⁶⁵
¹⁶⁶
¹⁶⁷
¹⁶⁸
¹⁶⁹
¹⁷⁰
¹⁷¹
¹⁷²
¹⁷³
¹⁷⁴
¹⁷⁵
¹⁷⁶
¹⁷⁷
¹⁷⁸
¹⁷⁹
¹⁸⁰
¹⁸¹
¹⁸²
¹⁸³
¹⁸⁴
¹⁸⁵
¹⁸⁶
¹⁸⁷
¹⁸⁸
¹⁸⁹
¹⁹⁰
¹⁹¹
¹⁹²
¹⁹³
¹⁹⁴
¹⁹⁵
¹⁹⁶
¹⁹⁷
¹⁹⁸
¹⁹⁹
²⁰⁰
²⁰¹
²⁰²
²⁰³
²⁰⁴
²⁰⁵
²⁰⁶
²⁰⁷
²⁰⁸
²⁰⁹
²¹⁰
²¹¹
²¹²
²¹³
²¹⁴
²¹⁵
²¹⁶
²¹⁷
²¹⁸
²¹⁹
²²⁰
²²¹
²²²
²²³
²²⁴
²²⁵
²²⁶
²²⁷
²²⁸
²²⁹
²³⁰
²³¹
²³²
²³³
²³⁴
²³⁵
²³⁶
²³⁷
²³⁸
²³⁹
²⁴⁰
²⁴¹
²⁴²
²⁴³
²⁴⁴
²⁴⁵
²⁴⁶
²⁴⁷
²⁴⁸
²⁴⁹
²⁵⁰
²⁵¹
²⁵²
²⁵³
²⁵⁴
²⁵⁵
²⁵⁶
²⁵⁷
²⁵⁸
²⁵⁹
²⁶⁰
²⁶¹
²⁶²
²⁶³
²⁶⁴
²⁶⁵
²⁶⁶
²⁶⁷
²⁶⁸
²⁶⁹
²⁷⁰
²⁷¹
²⁷²
²⁷³
²⁷⁴
²⁷⁵
²⁷⁶
²⁷⁷
²⁷⁸
²⁷⁹
²⁸⁰
²⁸¹
²⁸²
²⁸³
²⁸⁴
²⁸⁵
²⁸⁶
²⁸⁷
²⁸⁸
²⁸⁹
²⁹⁰
²⁹¹
²⁹²
²⁹³
²⁹⁴
²⁹⁵
²⁹⁶
²⁹⁷
²⁹⁸
²⁹⁹
³⁰⁰
³⁰¹
³⁰²
³⁰³
³⁰⁴
³⁰⁵
³⁰⁶
³⁰⁷
³⁰⁸
³⁰⁹
³¹⁰
³¹¹
³¹²
³¹³
³¹⁴
³¹⁵
³¹⁶
³¹⁷
³¹⁸
³¹⁹
³²⁰
³²¹
³²²
³²³
³²⁴
³²⁵
³²⁶
³²⁷
³²⁸
³²⁹
³³⁰
³³¹
³³²
³³³
³³⁴
³³⁵
³³⁶
³³⁷
³³⁸
³³⁹
³⁴⁰
³⁴¹
³⁴²
³⁴³
³⁴⁴
³⁴⁵
³⁴⁶
³⁴⁷
³⁴⁸
³⁴⁹
³⁵⁰
³⁵¹
³⁵²
³⁵³
³⁵⁴
³⁵⁵
³⁵⁶
³⁵⁷
³⁵⁸
³⁵⁹
³⁶⁰
³⁶¹
³⁶²
³⁶³
³⁶⁴
³⁶⁵
³⁶⁶
³⁶⁷
³⁶⁸
³⁶⁹
³⁷⁰
³⁷¹
³⁷²
³⁷³
³⁷⁴
³⁷⁵
³⁷⁶
³⁷⁷
³⁷⁸
³⁷⁹
³⁸⁰
³⁸¹
³⁸²
³⁸³
³⁸⁴
³⁸⁵
³⁸⁶
³⁸⁷
³⁸⁸
³⁸⁹
³⁹⁰
³⁹¹
³⁹²
³⁹³
³⁹⁴
³⁹⁵
³⁹⁶
³⁹⁷
³⁹⁸
³⁹⁹
⁴⁰⁰
⁴⁰¹
⁴⁰²
⁴⁰³
⁴⁰⁴
⁴⁰⁵
⁴⁰⁶
⁴⁰⁷
⁴⁰⁸
⁴⁰⁹
⁴¹⁰
⁴¹¹
⁴¹²
⁴¹³
⁴¹⁴
⁴¹⁵
⁴¹⁶
⁴¹⁷
⁴¹⁸
⁴¹⁹
⁴²⁰
⁴²¹
⁴²²
⁴²³
⁴²⁴
⁴²⁵
⁴²⁶
⁴²⁷
⁴²⁸
⁴²⁹
⁴³⁰
⁴³¹
⁴³²
⁴³³
⁴³⁴
⁴³⁵
⁴³⁶
⁴³⁷
⁴³⁸
⁴³⁹
⁴⁴⁰
⁴⁴¹
⁴⁴²
⁴⁴³
⁴⁴⁴
⁴⁴⁵
⁴⁴⁶
⁴⁴⁷
⁴⁴⁸
⁴⁴⁹
⁴⁵⁰
⁴⁵¹
⁴⁵²
⁴⁵³
⁴⁵⁴
⁴⁵⁵
⁴⁵⁶
⁴⁵⁷
⁴⁵⁸
⁴⁵⁹
⁴⁶⁰
⁴⁶¹
⁴⁶²
⁴⁶³
⁴⁶⁴
⁴⁶⁵
⁴⁶⁶
⁴⁶⁷
⁴⁶⁸
⁴⁶⁹
⁴⁷⁰
⁴⁷¹
⁴⁷²
⁴⁷³
⁴⁷⁴
⁴⁷⁵
⁴⁷⁶
⁴⁷⁷
⁴⁷⁸
⁴⁷⁹
⁴⁸⁰
⁴⁸¹
⁴⁸²
⁴⁸³
⁴⁸⁴
⁴⁸⁵
⁴⁸⁶
⁴⁸⁷
⁴⁸⁸
⁴⁸⁹
⁴⁹⁰
⁴⁹¹
⁴⁹²
⁴⁹³
⁴⁹⁴
⁴⁹⁵
⁴⁹⁶
⁴⁹⁷
⁴⁹⁸
⁴⁹⁹
⁵⁰⁰
⁵⁰¹
⁵⁰²
⁵⁰³
⁵⁰⁴
⁵⁰⁵
⁵⁰⁶
⁵⁰⁷
⁵⁰⁸
⁵⁰⁹
⁵¹⁰
⁵¹¹
⁵¹²
⁵¹³
⁵¹⁴
⁵¹⁵
⁵¹⁶
⁵¹⁷
⁵¹⁸
⁵¹⁹
⁵²⁰
⁵²¹
⁵²²
⁵²³
⁵²⁴
⁵²⁵
⁵²⁶
⁵²⁷
⁵²⁸
⁵²⁹
⁵³⁰
⁵³¹
⁵³²
⁵³³
⁵³⁴
⁵³⁵
⁵³⁶
⁵³⁷
⁵³⁸
⁵³⁹
⁵⁴⁰
⁵⁴¹
⁵⁴²
⁵⁴³
⁵⁴⁴
⁵⁴⁵
⁵⁴⁶
⁵⁴⁷
⁵⁴⁸
⁵⁴⁹
⁵⁵⁰
⁵⁵¹
⁵⁵²
⁵⁵³
⁵⁵⁴
⁵⁵⁵
⁵⁵⁶
⁵⁵⁷
⁵⁵⁸
⁵⁵⁹
⁵⁶⁰
⁵⁶¹
⁵⁶²
⁵⁶³
⁵⁶⁴
⁵⁶⁵
⁵⁶⁶
⁵⁶⁷
⁵⁶⁸
⁵⁶⁹
⁵⁷⁰
⁵⁷¹
⁵⁷²
⁵⁷³
⁵⁷⁴
⁵⁷⁵
⁵⁷⁶
⁵⁷⁷
⁵⁷⁸
⁵⁷⁹
⁵⁸⁰
⁵⁸¹
⁵⁸²
⁵⁸³
⁵⁸⁴
⁵⁸⁵
⁵⁸⁶
⁵⁸⁷
⁵⁸⁸
⁵⁸⁹
⁵⁹⁰
⁵⁹¹
⁵⁹²
⁵⁹³
⁵⁹⁴
⁵⁹⁵
⁵⁹⁶
⁵⁹⁷
⁵⁹⁸
⁵⁹⁹
⁶⁰⁰
⁶⁰¹
⁶⁰²
⁶⁰³
⁶⁰⁴
⁶⁰⁵
⁶⁰⁶
⁶⁰⁷
⁶⁰⁸
⁶⁰⁹
⁶¹⁰
⁶¹¹
⁶¹²
⁶¹³
⁶¹⁴
⁶¹⁵
⁶¹⁶
⁶¹⁷
⁶¹⁸
⁶¹⁹
⁶²⁰
⁶²¹
⁶²²
⁶²³
⁶²⁴
⁶²⁵
⁶²⁶
⁶²⁷
⁶²⁸
⁶²⁹
⁶³⁰
⁶³¹
⁶³²
⁶³³
⁶³⁴
⁶³⁵
⁶³⁶
⁶³⁷
⁶³⁸
⁶³⁹
⁶⁴⁰
⁶⁴¹
⁶⁴²
⁶⁴³
⁶⁴⁴
⁶⁴⁵
⁶⁴⁶
⁶⁴⁷
⁶⁴⁸
⁶⁴⁹
⁶⁵⁰
⁶⁵¹
⁶⁵²
⁶⁵³
⁶⁵⁴
⁶⁵⁵
⁶⁵⁶
⁶⁵⁷
⁶⁵⁸
⁶⁵⁹
⁶⁶⁰
⁶⁶¹
⁶⁶²
⁶⁶³
⁶⁶⁴
⁶⁶⁵
⁶⁶⁶
⁶⁶⁷
⁶⁶⁸
⁶⁶⁹
⁶⁷⁰
⁶⁷¹
⁶⁷²
⁶⁷³
⁶⁷⁴
⁶⁷⁵
⁶⁷⁶
⁶⁷⁷
⁶⁷⁸
⁶⁷⁹
⁶⁸⁰
⁶⁸¹
⁶⁸²
⁶⁸³
⁶⁸⁴
⁶⁸⁵
⁶⁸⁶
⁶⁸⁷
⁶⁸⁸
⁶⁸⁹
⁶⁹⁰
⁶⁹¹
⁶⁹²
⁶⁹³
⁶⁹⁴
⁶⁹⁵
⁶⁹⁶
⁶⁹⁷
⁶⁹⁸
⁶⁹⁹
⁷⁰⁰
⁷⁰¹
⁷⁰²
⁷⁰³
⁷⁰⁴
⁷⁰⁵
⁷⁰⁶
⁷⁰⁷
⁷⁰⁸
⁷⁰⁹
⁷¹⁰
⁷¹¹
⁷¹²
⁷¹³
⁷¹⁴
⁷¹⁵
⁷¹⁶
⁷¹⁷
⁷¹⁸
⁷¹⁹
⁷²⁰
⁷²¹
⁷²²
⁷²³
⁷²⁴
⁷²⁵
⁷²⁶
⁷²⁷
⁷²⁸
⁷²⁹
⁷³⁰
⁷³¹
⁷³²
⁷³³
⁷³⁴
⁷³⁵
⁷³⁶
⁷³⁷
⁷³⁸
⁷³⁹
⁷⁴⁰
⁷⁴¹
⁷⁴²
⁷⁴³
⁷⁴⁴
⁷⁴⁵
⁷⁴⁶
⁷⁴⁷
⁷⁴⁸
⁷⁴⁹
⁷⁵⁰
⁷⁵¹
⁷⁵²
⁷⁵³
⁷⁵⁴
⁷⁵⁵
⁷⁵⁶
⁷⁵⁷
⁷⁵⁸
⁷⁵⁹
⁷⁶⁰
⁷⁶¹
⁷⁶²
⁷⁶³
⁷⁶⁴
⁷⁶⁵
⁷⁶⁶
⁷⁶⁷
⁷⁶⁸
⁷⁶⁹
⁷⁷⁰
⁷⁷¹
⁷⁷²
⁷⁷³
⁷⁷⁴
⁷⁷⁵
⁷⁷⁶
⁷⁷⁷
⁷⁷⁸
⁷⁷⁹
⁷⁸⁰
⁷⁸¹
⁷⁸²
⁷⁸³
⁷⁸⁴
⁷⁸⁵
⁷⁸⁶
⁷⁸⁷
⁷⁸⁸
⁷⁸⁹
⁷⁹⁰
⁷⁹¹
⁷⁹²
⁷⁹³
⁷⁹⁴
⁷⁹⁵
⁷⁹⁶
⁷⁹⁷
⁷⁹⁸
⁷⁹⁹
⁸⁰⁰
⁸⁰¹
⁸⁰²
⁸⁰³
⁸⁰⁴
⁸⁰⁵
⁸⁰⁶
⁸⁰⁷
⁸⁰⁸
⁸⁰⁹
⁸¹⁰
⁸¹¹
⁸¹²
⁸¹³
⁸¹⁴
⁸¹⁵
⁸¹⁶
⁸¹⁷
⁸¹⁸
⁸¹⁹
⁸²⁰
⁸²¹
⁸²²
⁸²³
⁸²⁴
⁸²⁵
⁸²⁶
⁸²⁷
⁸²⁸
⁸²⁹
⁸³⁰
⁸³¹
⁸³²
⁸³³
⁸³⁴
⁸³⁵
⁸³⁶
⁸³⁷
⁸³⁸
⁸³⁹
⁸⁴⁰
⁸⁴¹
⁸⁴²
⁸⁴³
⁸⁴⁴
⁸⁴⁵
⁸⁴⁶
⁸⁴⁷
⁸⁴⁸
⁸⁴⁹
⁸⁵⁰
⁸⁵¹
⁸⁵²
⁸⁵³
⁸⁵⁴
⁸⁵⁵
⁸⁵⁶
⁸⁵⁷
⁸⁵⁸
⁸⁵⁹
⁸⁶⁰
⁸⁶¹
⁸⁶²
⁸⁶³
⁸⁶⁴
⁸⁶⁵
⁸⁶⁶
⁸⁶⁷
⁸⁶⁸
⁸⁶⁹
⁸⁷⁰
⁸⁷¹
⁸⁷²
⁸⁷³
⁸⁷⁴
⁸⁷⁵
⁸⁷⁶
⁸⁷⁷
⁸⁷⁸
⁸⁷⁹
⁸⁸⁰
⁸⁸¹
⁸⁸²
⁸⁸³
⁸⁸⁴
⁸⁸⁵
⁸⁸⁶
⁸⁸⁷
⁸⁸⁸
⁸⁸⁹
⁸⁹⁰
⁸⁹¹
⁸⁹²
⁸⁹³
⁸⁹⁴
⁸⁹⁵
⁸⁹⁶
⁸⁹⁷
⁸⁹⁸
⁸⁹⁹
⁹⁰⁰
⁹⁰¹
⁹⁰²
⁹⁰³
⁹⁰⁴
⁹⁰⁵
⁹⁰⁶
⁹⁰⁷
⁹⁰⁸
⁹⁰⁹
⁹¹⁰
⁹¹¹
⁹¹²
⁹¹³
⁹¹⁴
⁹¹⁵
⁹¹⁶
⁹¹⁷
⁹¹⁸
⁹¹⁹
⁹²⁰
⁹²¹
⁹²²
⁹²³
⁹²⁴
⁹²⁵
⁹²⁶
⁹²⁷
⁹²⁸
⁹²⁹
⁹³⁰
⁹³¹
⁹³²
⁹³³
⁹³⁴
⁹³⁵
⁹³⁶
⁹³⁷
⁹³⁸
⁹³⁹
⁹⁴⁰
⁹⁴¹
⁹⁴²
⁹⁴³
⁹⁴⁴
⁹⁴⁵
⁹⁴⁶
⁹⁴⁷
⁹⁴⁸
⁹⁴⁹
⁹⁵⁰
⁹⁵¹
⁹⁵²
⁹⁵³
⁹⁵⁴
⁹⁵⁵
⁹⁵⁶
⁹⁵⁷
⁹⁵⁸
⁹⁵⁹
⁹⁶⁰
⁹⁶¹
⁹⁶²
⁹⁶³
⁹⁶⁴
⁹⁶⁵
⁹⁶⁶
⁹⁶⁷
⁹⁶⁸
⁹⁶⁹
⁹⁷⁰
⁹⁷¹
⁹⁷²
⁹⁷³
⁹⁷⁴
⁹⁷⁵
⁹⁷⁶
⁹⁷⁷
⁹⁷⁸
⁹⁷⁹
⁹⁸⁰
⁹⁸¹
⁹⁸²
⁹⁸³
⁹⁸⁴
⁹⁸⁵
⁹⁸⁶
⁹⁸⁷
⁹⁸⁸
⁹⁸⁹
⁹⁹⁰
⁹⁹¹
⁹⁹²
⁹⁹³
⁹⁹⁴
⁹⁹⁵
⁹⁹⁶
⁹⁹⁷
⁹⁹⁸
⁹⁹⁹
¹⁰⁰⁰

* (S₁H_n)、ジシラン(S₁H_n)、トリシラン(S₁H_n)、ノーマルテトラシラン(n-S₁H_n)、ノーマルオクタシラン(n-S₁H_n)等を含有しても構わない。本発明の液体状の水素化珪素は、常温で露点が大気圧以下であることが最も好ましい。また以上に挙げた水素化珪素は、水素化珪素を可溶かつ反応性のない溶媒に溶解した溶液の状態で塗布液として用いることができる。水素化珪素のうち代表的なものの露点を表1に示す。

(4)

特開平7-267821

5

と反応し、熱分解のみの場合と比較してより優れた電子材料としての特性をもったシリコン膜を形成するために作用する。本発明において、基体上に塗布した液体状の水素化ガスと反応させる原子状の水素は次のようにして発生させて基体上に導入する。すなわち例えば水素(H₂)ガスをマイクロ波等の高周波放電により得るか、あるいは、水素ガスに紫外線等の高エネルギー線を照射することにより得るか、あるいは水素ガスと、タンクステン等の金属を加熱した表面との接触により得る等の方法があげられる。

【0015】またシリコン膜を形成する際のシリコン膜形成室内の圧力は、原子状の水素を基体上に導入しない場合は、いかなる圧力をも用いることができるが、常压ないし0.1気圧程度の増加圧が実験装置上および操作上好ましい。また原子状の水素を基体上に導入する場合は、原子状の水素が基体上に導入されればいかなる圧力でも構わないが、原子状の水素の寿命の関係から好ましくは0.001~7.00Torr、より好ましくは0.1~5.0Torrである。

【0016】以上の本発明を実施するための装置例として、図1、図2、図3および図4に示すものが挙げられる。図1に示す装置は原子状の水素を利用せずに熱分解によりシリコン膜を形成するためのものである。図2、図3および図4に示す装置は熱分解を行なう際に、原子状の水素を利用する場合のものであり、図2に示す装置は原子状の水素を水素ガスのマイクロ波放電により得る方法を用いたもの、図3に示す装置は原子状の水素を水素ガスに紫外線を照射することにより得る方法を用いたもの、図4に示す装置は原子状の水素を水素ガスとタンクステンフィラメントを加熱した表面との接触により得る方法を用いたものを示す。ただしこれらの装置は本発明を限定するものではない。

【0017】これらの例に挙げた装置は、基本的には接着剤101、201、301、401と、シリコン膜形成室102、202、302、402からなりこれらは基体105、205、305、405を複数可能なゲートバルブ103、203、303、403を通してつながっている。接着剤101、201、301、401にはそれぞれスピナー104、204、304、404が設置されている。接着剤は必ず基体105、205、305、405をそれぞれスピナー104、204、304、404に接続される。接着剤は必ず基体105、205、305、405をそれぞれスピナー104、204、304、404に接続される。

【0018】水素化ガスが塗布された基体105、205

6

05、305、405は、不活性ガス流量計109または水素ガス流量計212、318、412と排气系111、211、311、411を用いてシリコン膜形成室102、202、302、402の不活性ガスまたは水素ガス置換を行なった後、ゲートバルブ103、203、303、403を通してシリコン膜形成室102、202、302、402へと搬送されるが、シリコン膜形成室102、202、302、402内にはヒーター等によって加熱可能な基体台106、206、306、406が設けられ、その上に基体105、205、305、405が保持される。その後基体温度を所定の温度まで昇温し保持する。原子状の水素を利用する場合はこの時間時に基体上に原子状の水素を導入して膜形成を行なう。その後當初付近まで降温した後に基体105、205、305、405を取り出すが、その前にシリコン膜形成室102、202、302、402内に残留している水素化ガス等の未反応の原料を排出して不活性ガス流量計109、209、309、409より不活性ガスを導入して系内を置换する。

【0019】前記の方法の中で原子状の水素を導入する方法について以下に説明する。図2に示す装置について、水素ガス流量計212より原子状水素生成室213に導入された水素ガスは、マイクロ波発生装置214によりマイクロ波エネルギーを与えられて放電し、原子状の水素を発生させる。生成した原子状の水素はシリコン膜形成室202内の基体205上に導入される。

【0020】図3に示す装置は、紫外線エネルギーを水素ガスに与え、光化学反応により原子状の水素を得る方法を用いたものである。水素ガスは水素ガス流量計319より水銀槽315に導入され、水銀316の微量漏気分とともに原子状水素生成室313に導入される。水銀316の微量漏気分は水銀槽315の外側に設置されたヒーター317によって加熱される。水素ガスは水素ガス流量計318によって希釈されるか、あるいは直接に原子状水素生成室313に導入することもできる。原子状水素生成室313においては紫外線ランプ312から放射された紫外線が合成石英板314を通して水素ガスに照射され、水素ガスを熱分解して原子状の水素を生成させる。微量の水銀漏気を用いた理由は、一般に水銀増感法とよばれ広く用いられている手法で、これにより原子状の水素を効率的に得ることができる。

【0021】図4に示す装置は、水素ガスと加熱された金属の表面との接触により原子状の水素を得る方法を用いたものである。水素ガス流量計412より原子状水素生成室413に導入された水素ガスは、通電等によって加熱されたタンクステン等の金属コイル414の表面と接触して分解し、原子状の水素を発生させる。

【0022】

【実施例】以下、図1から図4までの装置を使用して本発明の方法を実施してシリコン膜を形成した実施例を示

(6)

特開平7-267521

7

す。実施例において使用した液体状の水素化珪素の組成を表2に示した。実施例1～12において得られた膜に関する次の物性の測定を行ない、結果を第3及び4表に示した。

膜厚・・・表面粗さ計により測定した。

電導度・・・A1端子により、コブレーナー型のセルを形成して測定した。切電導度はAM-1.5、100mW/cm²の光照射下で測定した。

【0023】実施例1

液体状の水素化珪素として表2のNo.1の組成のものを用い、実験装置として図1に示した装置を使用した。基体105としてコーニング社の7059ガラスを用い、まず被塗布室101中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基体105上に水素化珪素液No.1を水素化珪素液量計107より0.5cc滴下レスピナー104にて500rpmで3秒、その後2000rpmで10秒間回転し塗布膜を形成した。

【0024】次にヘリウムで置換されたシリコン膜形成室102内の基体台106の上に基体105を搬送設置する。次に不活性ガス流並計110よりヘリウムガスにて圧力を常圧に調整した後、ヘリウムガスを200cc/minしながら、基体台106の温度を室温から450℃まで昇温した後30分間保持し、基体105上にシリコン膜を形成させた。その後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体105を取り出した。

【0025】実施例2

液体状の水素化珪素として表2のNo.2の組成のものを用いた他は実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

【0026】実施例3

液体状の水素化珪素として表2のNo.3の組成のものを用いた他は実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

【0027】実施例4

昇温過程における到達温度が350℃である他の実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

【0028】実施例5

昇温過程における到達温度が500℃である他の実施例1と同じにしてシリコン膜を形成させた。

【0029】実施例6

液体状の水素化珪素として表2のNo.1の組成のものを用い、基体105として合成石英ガラス板を用い、実施例1と同じにして基体105上にシリコン膜を形成させた後、450℃からさらに700℃まで昇温し、700℃で60分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体105を取り出した。

【0030】実施例7

液体状の水素化珪素として表2のNo.1の組成のものを用い、実験装置として図2に示した装置を使用した。基体205としてコーニング社の7059ガラスを用

8

い、まず被塗布室201中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基体205上に水素化珪素液No.1を水素化珪素液量計207より0.5cc滴下レスピナー204にて500rpmで3秒、その後2000rpmで10秒間回転し塗布膜を形成した。

【0031】次にヘリウムで置換されたシリコン膜形成室202内の基体台206の上に基体205を搬送設置する。次に水素ガス流並計212より水素ガスを100cc/min流しレスピナー211により圧力を1Torrに調整した後、マイクロ波発生装置214より放電電力100W(2.45GHz)にて放電を起こさせ、発生した原子状の水素を基体205上に導入した。次に基体台206の温度を室温から300℃まで昇温した後30分間保持し、基体205上にシリコン膜を形成させた。放電を止めた後に水素ガスを流したまま300℃で20分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体205を取り出した。

【0032】実施例8

液体状の水素化珪素として表2のNo.2の組成のものを用いた他は実施例7と同じにしてシリコン膜を形成させた。

【0033】実施例9

液体状の水素化珪素として表2のNo.3の組成のものを用いた他は実施例7と同じにしてシリコン膜を形成させた。

【0034】実施例10

液体状の水素化珪素として表2のNo.1の組成のものを用い、実験装置として図3に示した装置を使用した。基体305としてコーニング社の7059ガラスを用い、まず被塗布室301中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基体305上に水素化珪素液No.1を水素化珪素液量計307より0.5cc滴下レスピナー304にて500rpmで3秒、その後2000rpmで10秒間回転し塗布膜を形成した。

【0035】次にヘリウムで置換されたシリコン膜形成室302内の基体台306の上に基体305を搬送設置する。次にヒーター311により水銀滴315中の水銀316の温度を70℃にコントロールした後、水素ガス流量計319より水素ガスを200cc/min流し排気系311により圧力を3Torrに調整した後、原子状水素生成室313で紫外線ランプ312により紫外線を照射して発生した原子状の水素を基体305上に導入した。次に基体台306の温度を室温から300℃まで昇温した後30分間保持し、基体305上にシリコン膜を形成させた。照射を止めた後に水素ガス流量計319を318に切り替えて水素ガスを200cc/min流したまま300℃で20分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体305を取り出した。

【0036】実施例11

液体状の水素化珪素として表2のNo.1の組成のもの

(6)

特開平7-267621

9

を用い、実験装置として図4に示した装置を使用した。基体405としてコーニング社の7059ガラスを用い、まず被塗布室401中でヘリウムガス雰囲気、室温、常圧下で基体405上に水素化珪素被N○. 1を水素化珪素流量計408より0.5cc滴下しスピナー404にて500rpmで3秒、その後2000rpmで10秒間回転し塗布膜を形成した。

【0037】次にヘリウムで置換されたシリコン頭形成室402内の基体台406の上に基体405を搬送設置する。水素ガス流量計412より水素ガスを100cc/m流し排气系411により圧力を3Torrに調節した後、原子化水素生成管413でタンクステンコイル414に100V、0.4A通電して発生した原子状の水素を基体405上に導入した。次に基体台406の温度を室温から300°Cまで昇温した後30分間保持し、基板405上にシリコン膜を形成させた。通電を止めた後に水素ガスを200cc/m流したまま300°Cで20分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体405を取り出した。

【0038】実施例2

*を用い、基体205として合成石英ガラス板を用い、実施例7と同じにして発生した原子状の水素を基体205上に導入し、次に基板205の温度を室温から300°Cまで昇温した後30分間保持し、基板205上にシリコン膜を形成させた。放電を止めた後に水素ガスを流したまま300°Cで20分間保持した後、700°Cまで昇温し700°Cで60分間保持した後室温まで放冷し、次にヘリウムガスで系内を置換した後に基体205を取り出した。

10 【0039】比較例

液体状の水素化珪素として表2のN○. 4の組成のものを用いた他は実施例1と同じにして行なったが、測定に十分なシリコン膜は形成できなかった。

【0040】以上の実施例において得られた膜をオージェ分光法によって測定しシリコンの膜であることを確認した。またX線回折測定により実施例1～5、及び7～11ではシリコン膜としてn-Si膜、実施例6及び12ではpoly-Si膜であることを確認した。

【0041】

20 【表2】

液体状の水素化珪素として表2のN○. 1の組成のもの*

水素化珪素の組成

N.O.	組成(重量%)						
	モリブデン	ニッケル	トリチウム	チタニウム	アルミニウム	マグネシウム	セレン
1	0	0	35	45	8	3	8
2	1	14	48	30	10	5	0
3	0	0	0	0	5	80	5
4	0	0	40	80	0	0	0

【0042】

【表3】

(7)

特開平7-267621

11

12

シリコン膜形成条件と特性

実験番号	第2の水素化熱素 No.	昇温温度 (°C)	到達温度で の保持時間 (分)	明電導度 (S/cm)	暗電導度 (S/cm)
1	1	450	30	3x10 ⁻⁶	3x10 ⁻¹⁰
2	2	450	30	5x10 ⁻⁶	5x10 ⁻¹⁰
3	3	450	30	7x10 ⁻⁶	3x10 ⁻¹⁰
4	1	350	30	1x10 ⁻⁶	2x10 ⁻¹⁰
5	1	500	30	5x10 ⁻⁶	5x10 ⁻¹⁰
6	1	700	60	2x10 ⁻⁴	3x10 ⁻⁴

【0043】

* * 【表4】

シリコン膜形成条件と特性

実験番号	第2の水素化熱素 No.	原子状水素 生成方法	到達温度 (°C)	明電導度 (S/cm)	暗電導度 (S/cm)
7	1	マイクロ波放電	300	2x10 ⁻³	3x10 ⁻¹⁰
8	2	マイクロ波放電	300	5x10 ⁻⁴	4x10 ⁻¹⁰
9	1	マイクロ波放電	300	1x10 ⁻⁴	3x10 ⁻¹⁰
10	1	紫外線照射	300	6x10 ⁻⁵	2x10 ⁻¹⁰
11	1	重水素蒸気	300	3x10 ⁻⁵	1x10 ⁻¹⁰
12	1	マイクロ波放電	700	5x10 ⁻⁵	4x10 ⁻⁴

【0044】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、従来の成膜法と本質的に異なる新しい方法でシリコン膜を形成できる。すなわち、CVD法等での一定程度に加熱保持された基材上への気相からの堆積ではなく、また活性な原子状の水素のみを成膜エネルギー源に用いることなく、液体状の水素化剤を基材上に含有した後、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて基材内で分解反応させ、基材上に電子材料としての優れた特性を持つシリコン膜を形成できる。

【0045】本発明ではまた、散布した液体状の水素化剤を、昇温し、昇温過程を含む熱履歴を経させて基材内で分解反応させる際に、原子状の水素の存在下に、例えば原子状の水素を基材上に導入することにより、得られるシリコン膜の電子材料としての特性をさらに優れたものとすることができる。本発明では従来のCVD法と異なり粉末の発生が防げる。また大皿複数板にも容易にシリコン膜が形成することができる。また複数で高効率な装置を必要としないため、半導体材料製造における成

40

備費を低減できる等の特徴を有する。以上のことにより本発明の成膜法はシリコン膜利用デバイスとしてのLSI、薄膜トランジスタ、光電変換装置、及び感光体等のシリコン膜の形成に広く利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱分解によりシリコン膜を形成する装置の正面図。

【図2】原子状の水素をマイクロ波放電により得る装置の正面図。

【図3】原子状の水素を紫外線により得る装置の正面図。

【図4】原子状の水素を加熱により得る装置の正面図。

【符号の説明】

- 101. 201. 301. 401 液流槽
- 102. 202. 302. 402 シリコン膜形成室
- 103. 203. 303. 403 ゲートバルブ
- 104. 204. 304. 404 スピナー
- 105. 205. 305. 405 基材
- 106. 206. 306. 406 基材台

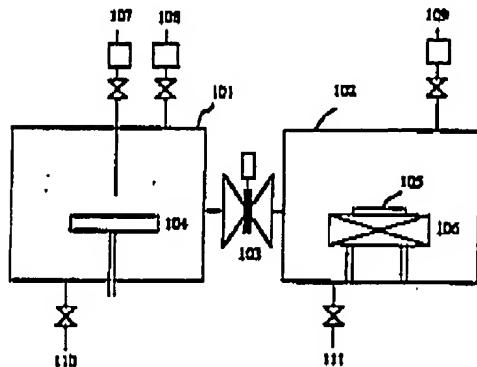
(8)

特開平7-267521

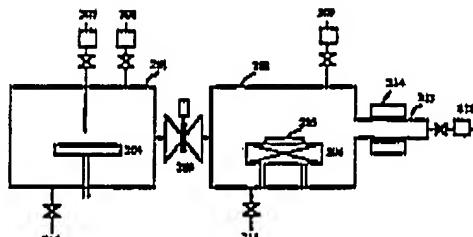
13	
107, 207, 307, 407 水素化ガス流量計	214
108, 208, 109, 209, 308, 309, 408, 409 不活性ガス流量計	312
110, 210, 111, 211, 310, 311, 410, 411 排気系	314
212, 318, 319, 412 水素ガス流量計	315
213, 413 原子状水素生成管	316
313 原子状水素生成室	414

14	
マイクロ波発生装置	
紫外線ランプ	
合成石英板	
水銀潤	
水銀	
ヒーター	
タンゲスタンコイル	

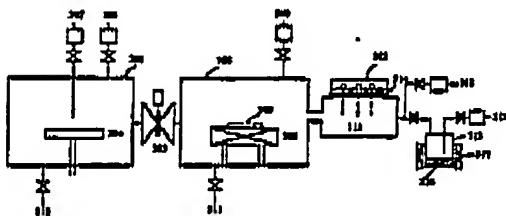
[図1]



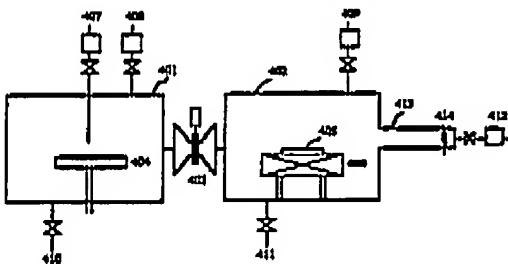
[図2]



[図3]



[図4]



フロントページの続き

(72)発明者 川崎 訊二
 神奈川県川崎市川崎区西町5番1号 昭和
 電工株式会社化学品研究所内